Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 38, No. 3, Jul.-Agu. 2024, p. 399-409

Phosphorus Release Kinetics of Layer Double Hydroxides: Effect of pH and Divalent to Trivalent Cation Ratios in the Mineral Structure

A. Hassanzadeh[1], M. Hamidpour[2*]
1 and 2- Ph.D. Student of Soil Science and Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: m.hamidpour@vru.ac.ir)

Received: 20-04-2024 Revised: 01-06-2024 Accepted: 09-06-2024 Available Online: 09-06-2024	**How to cite this article:** Hassanzadeh, A., & Hamidpour, M. (2024). Phosphorus release kinetics of layer double hydroxides: effect of pH and divalent to trivalent cation ratios in mineral structure. *Journal of Water and Soil, 38*(3), 399-409. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87711.1404

Introduction

Layered double hydroxides (LDH) have gained considerable attention for their potential application in agriculture, serving as a slow release sources of essential nutrients for plants. The appraising of LDH as a favorable fertilizer is in the early development, and more studies on the nutrient release mechanism of LDH are needed to answer the question of how LDH could replace commercial fertilizers for providing the stable nutrients for plants. Although several studies on the release of P from LDH exist in the literature, no information regarding ratios of divalent cation (M^{2+}) to trivalent cation (M^{3+}) in LDHs on phosphate release from LDHs is available. So, it is important to raise our knowledge about various parameters like pH and time on the solubility of LDHs. This study aimed to investigate the effects of pH and the ratios of M^{2+}/M^{3+}on the kinetics release of P from Mg-Al-LDH.

Materials and Methods

All the chemicals in this research, such as magnesium nitrate hexahydrate ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$) and aluminum nitrate nonahydrate $Al(NO_3)_3.9H_2O$ were of analytical grade and obtained from Merk (USA). The solutions were made with decarbonated pure water without impurities (electrical resistivity = 18 MΩcm). Two nitrate forms of Mg-Al-LDH were synthesized using the co-precipitation method at constant pH by varying the Mg/Al ratios (2:1 and 3:1) in the precursor solution. Briefly, 50 mL of 1M solution containing nitrate salt of divalent cations ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$) and trivalent cations ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) in the appropriate ratios (2:1 and 3:1) were added simultaneously for 2h to 400 mL of 0.01M solution of sodium hydroxide while being stirred vigorously in a nitrogen atmosphere. The pH was kept at 9.5 by adding volumes of 3 M NaOH. Afterward, the material was ripened in the synthesis mixture for 2 h and centrifuged at 3000 rpm for 20 min. The precipitates were washed by three washing-centrifugation cycles with Milli-Q water and subsequently dried at 70 °C. In this study, LDH-P was made by ion exchange. The LDH-N were treated with 0.05 M KH_2PO_4 solutions at pH 7.2. The suspensions were shaken end-over-end for 24h, followed by centrifugation, washing, and drying as described above. After digesting the dried LDHs in *aqua regia* (3:1 HCl/HNO_3), the total P concentration of the LDHs was determined. The chemical composition of the synthesized LDHs was determined by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (SavantAA, GBC) after acid digestion (3:1 HCl/HNO_3). Crystallization and morphology of the LDHs were characterized via scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns were prepared using an x-ray diffractometer (Panalytical x Pert Pro, Netherlands), at scan step time of 1s from 2θ=5° to 2θ=70° (40KV and 30 mA), and with a step size of 0.0260, which were used to identify the mineral phases. The phase purity was surveyed by comparing these XRD diagrams with those found in the literature. The SEM photographs were gained on a scanning electron microscope (Sigma VP, Germany). Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum was done on a Nicolet iS10 FT-IR spectrometer by utilizing KBr pressed disk technique.

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87711.1404

A batch study was done to determine the effect of different ratios of M^{2+}/M^{3+} in LDHs at different pH 6.0 and 8.0 on the release of P from LDHs. Briefly, 0.01 g of synthesized LDH were put in a centrifuge tube mixed with 10 ml of 0.03M KNO_3 at initial pH=6 and 8. Suspensions were shaken at a constant temperature (25±0.5 °C) and agitation (180 rpm) by using an incubator shaker for 8h. Phosphorus concentration in supernatant solutions was measured by vanadate yellow method at 470 nm wavelength.

In order to investigate the kinetics of phosphorus release, LDH-P1 (2:1) and LDH-P2 (3:1) were used at two initial pHs of 6 and 8. First, 0.012 g of LDH sample was placed in 120 ml of KNO_3 electrolyte solution (with ionic strength of 0.03 M) in an Erlenmeyer flask. The flasks were shaken for 5 to 1175 min by an incubator shaker at 100 rpm. Then the suspensions were centrifuged at a speed of 4000 rpm for 20 minutes and the phosphorus concentration was determined by the method described previously. All experiments were performed with three repetitions. Two equations (pseudo-second-order and parabolic diffusion) were used to fit the kinetics data.

Results and Discussion

According to the XRD patterns, the sharpness and reflection of diffraction planes (003) and (006) pertained to layer structures. The basal spacing as calculated by Bragg’s law ($n\lambda = 2d \sin \theta$) were 7.94 and 8.0 Å for Mg-Al-NO_3 with M^{+2}/M^{+3} 2:1, 3:1 respectively. The XRD patterns of the LDHs exhibited a distinct characteristic reflection (003), which indicated that the basal spacing decreased as the Mg/Al ratio decreased (higher AEC). In addition, the decreased basal spacing is linked with a decrease in the interlayer spacing. The different basal spacing of LDH were related to the layer charge density, the content of water, and the reorientation of anions in the interlayer of LDH. The intercalation of phosphate anions into Mg/Al LDH is in adaptation with the change toward lower 2θ angles of the (001) reflections corresponding to the expansion of the basal distance d003 compared to the host Mg/Al-NO_3^-.

Two bands of FT-IR spectrums around 3470 and 1655 cm^{-1} for all synthesized LDH materials designate stretching vibrations of the O-H group of hydroxide layers and the interlayer water molecules. The band vibration of phosphate was perceived at 1051 cm^{-1} and 1064 cm^{-1}, reflecting the formation of inner-sphere surface complex (M-O-P) between dihydrogen phosphate ions and MgAl-LDH materials. It indicated that the phosphate exchange process may be resulted in the formation of bidentate and monodentate surface complexes. According to the SEM images, the well-crystallized and plate-like morphology were typical for layer double hydroxides. The results of the X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis showed, the only elements that existed in the LDH-N were Mg, Al, N, and O, whereas Mg, Al, P, and O were detected in the LDH-P. The results showed that increasing the pH from 6 to 8 in the presence of 0.03 M potassium nitrate background electrolyte led to an increase in phosphorus released from both types of LDH. For example, by increasing the initial pH of suspensions from 6 to 8, the amount of cumulative phosphorus released from LDH-P1 increased from 38.59 mg kg^{-1} to 41.91 mg kg^{-1} at equilibrium. In all studied pHs, phosphorus release from LDH-P1 in background electrolyte was lower than LDH-P2. For example, at pH 6 and 8, the amount of cumulative phosphorus released from LDH-P2 was 1.46 and 1.33 times higher than LDH-P1 at equilibrium, respectively. The cumulative phosphorus release kinetics from the studied LDHs showed that the amount of phosphorus release accelerated with increasing time. Phosphorus release from LDH continued at a higher rate from 0 to 400 minutes in the first stage and at a slower rate during 400-1175 minutes. Also, based on the results, among the studied kinetic equations, pseudo-second-order and parabolic diffusion equations had the best fit on phosphorus release data.

Conclusion

The results of this research showed that the release of phosphorus from LDH is dependent on time, pH and the type of LDH. Based on the results of fitting the kinetics models to the experimental data, the release rate of phosphorus from LDH-P2 (3:1) was higher than that of LDH-P1 (2:1). Cumulative phosphorus release from LDH-P2 compared to LDH-P1 was 46.54, 33.61% higher at pH 6 and 8, respectively.

Keywords: Available phosphorus, Kinetics models, Layered double hydroxide, Slow release fertilizer

نشریه آب و خاک
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی
جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۴۰۹-۳۹۹

سرعت رهاسازی فسفر از هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای: اثر pH و نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی موجود در ساختار کانی

امیر حسن زاده[۱]– محسن حمیدپور[۲*]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۰۱
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۰

چکیده

در خاک‌های آهکی که بخش عمده‌ای از اراضی زراعی و باغی کشورمان را شامل می‌گردد، مقادیر زیادی از فسفر موجود در کودهای شیمیایی، بعد از ورود به خاک نامحلول و به‌صورت فسفات‌های کلسیم یا آپاتیت تبدیل شده و به‌همین منظور امروزه برای افزایش کارایی آن‌ها و همچنین کاهش آلودگی زیست‌محیطی ناشی از کاربرد این کودها به ترکیبات جدید کندرها توجه ویژه‌ای شده است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر pH و نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی بر سرعت رهاسازی فسفر از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) بود. در این پژوهش ابتدا دو نوع Mg-Al-LDH با آنیون بین لایه‌ای نیترات و با نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی دو به یک و سه به یک (به‌ترتیب LDH-N1 و LDH-N2) ساخته شدند و سپس با استفاده از روش تبادل یونی، آنیون بین لایه‌ای با آنیون فسفات جایگزین شد و در نهایت دو Mg-Al-LDH با آنیون بین‌لایه‌ای فسفات تهیه گردید. آزمایشات پیمانه‌ای در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم جهت بررسی اثر pH و زمان بر سرعت رهاسازی فسفر از LDH-P1 و LDH-P2انجام شد. نتایج آزمایش نشان داد که افزایش pH از ۶ به ۸ در حضور محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، منجر به افزایش فسفر رهاشده از هر دو نوع LDH شد. به‌عنوان مثال با افزایش pH اولیه سوسپانسیون‌ها از ۶ به ۸ مقدار فسفر رهاشده از LDH-P1 از ۳۸/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۴۱/۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. در هر دو pH مورد مطالعه (۶ و ۸)، مقدار فسفر رهاشده از LDH-P2 به‌ترتیب ۱/۴۶، ۱/۳۳ برابر بیشتر از LDH-P1 بود. سرعت رهاسازی فسفر از LDH در مرحله اول از ۰ تا ۴۰۰ دقیقه، دارای سرعت بیشتر و در طی ۴۰۰–۱۱۷۵ دقیقه با سرعت کمتری ادامه یافت. هم‌چنین بر اساس نتایج، در بین معادلات سینتیکی مطالعه شده، معادلات شبه مرتبه دوم و پخشیدگی پارابولیکی بهترین برازش را بر داده‌های رهاسازی فسفر داشتند.

واژه‌های کلیدی: فسفر قابل دسترس، کود کندرها، مدل‌های سینتیکی، هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای

مقدمه

فسفر بعد از نیتروژن مهم‌ترین عنصر غذایی مورد نیاز گیاه است و به دو شکل ارتوفسفات اولیه و ثانویه ($H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-}) توسط گیاه جذب می‌گردد (Sharma *et al.*, 2011). این عنصر نقش مهمی در بسیاری از فعالیت‌های فیزیولوژیکی از قبیل تقسیم سلولی، فتوسنتز، توسعه سیستم ریشه‌ای و مصرف کربوهیدرات در گیاهان ایفا می‌کند (Ebrahimi *et al.*, 2015). با وجود زیاد بودن مقدار فسفر کل در خاک های آهکی ایران مثلا ۸۰۵/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک، اما به‌دلیل واکنش‌های جذب سطحی و رسوب فسفر به‌صورت کانی‌های مختلف آپاتیت در خاک، مقدار فسفر قابل جذب به روش اولسن ۲۱/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Jalali *et al.*, 2023). خاک‌های آهکی که بخش عمده‌ای از اراضی زراعی و باغی کشورمان را شامل می‌شود، باعث شده است که کودهای شیمیایی فسفردار از کارایی کمتری

۱ و ۲– به‌ترتیب دانشجوی دکتری و استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ولی‌عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران
(*– نویسنده مسئول: Email: m.hamidpour@vru.ac.ir)

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87711.1404

برخوردار باشند و به‌همین دلیل کشاورزان سالانه مقادیر زیادی از این کودهای شیمیایی را به اراضی زیر کشت می‌افزایند (Malakouti *et al.*, 2000). مقادیر زیادی از فسفر موجود در این کودها بعد از ورود به خاک، نامحلول شده و در خاک‌های آهکی به آپاتیت و در خاک‌های اسیدی به فسفات‌های آهن و آلومینیوم تبدیل و از دسترس گیاه خارج می‌شود (Mikanova & Novakova, 2002). جذب ضعیف فسفر از خاک یک عامل محدود کننده مهم برای رسیدن به عملکرد بهینه گیاهان در کشاورزی است (Smit *et al.*, 2009).

امروزه برای افزایش کارایی کودهای فسفره به ترکیبات جدید کندرها[1] توجه ویژه‌ای شده است (Schipper *et al.*, 2011). یکی از این ترکیبات جدید، هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای یا به اختصار LDHs[2] دسته‌ای از مواد تبادلگر آنیونی هستند، که متشکل از لایه‌های شبه بروسایت با بار مثبت و یک آنیون بین لایه‌ای با بار منفی هستند. ساختمان LDHs مشابه ساختمان کانی هیدروتالسیت[3] بوده و دارای فرمول عمومی $M_{1-X}^{+2}M^{+3}X(OH)_2(A^{M-})_{\frac{X}{M}}.nH_2O$ است که در آن، M^{2+} و M^{3+} به‌ترتیب کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی، A^{n-} آنیون n ظرفیتی و x برابر نسبت مولی کاتیون سه ظرفیتی به دو ظرفیتی ($M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ است (Forano *et al.*, 2006). کاتیون-هایی مانند کلسیم، منیزیم، آهن(II)، کبالت، نیکل، مس و روی از جمله کاتیون‌های دو ظرفیتی و کاتیون‌هایی مانند آلومینیوم و آهن (III) از جمله کاتیون‌های سه ظرفیتی می‌باشند. در چند سال اخیر توجه بیشتری به استفاده از این ترکیبات در برطرف نمودن آلودگی‌های زیست‌محیطی (به‌عنوان مثال فسفر) شده است (Das *et al.*, 2006). اما با این وجود به کاربرد خاص‌تر آن در رهاسازی این عناصر در محیط‌های مختلف، مطالعات محدودی انجام شده است. حاتمی و همکاران (Hatami *et al.*, 2018) امکان استفاده از LDH با آنیون بین لایه‌ای فسفر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که استفاده از این ساختار، منجر به رهاسازی ۲۳/۲ تا ۳۶/۳ درصدی فسفر شد.

یکی از عوامل مؤثر بر رهاسازی عناصر بین لایه‌ای این ترکیبات، نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در ساختار آن‌هاست (Everaert *et al.*, 2016). اگرچه تاکنون پژوهش‌هایی در مورد رهاسازی فسفر (Everaert *et al.*, 2016)، نیترات (Berber *et al.*, 2014) و روی (Shafigh *et al.*, 2019) از این ترکیبات وجود دارد، ولی اطلاعات کمی مبنی بر رهاسازی فسفر از LDHs حاوی فسفات بین لایه‌ای، با نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی متفاوت، در محیط‌های مختلف وجود دارد. بنابراین، هدف از تحقیق حاضر، مقایسه سرعت رهاسازی فسفر از دو نوع LDHs با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی مختلف در محیط‌هایی با pH مختلف بود.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش ابتدا دو نوع Mg-Al-LDH با نسبت کاتیون دو ظرفیتی (Mg) به سه ظرفیتی (Al) دو به یک و سه به یک با آنیون بین‌لایه‌ای نیترات که به‌ترتیب LDH-N1 و LDH-N2 نامگذاری شدند، به روش هم‌رسوبی[4] (Everaert *et al.*, 2016) تهیه گردید. ساخته شدن LDH-N1 و LDH-N2 به‌ترتیب پس از حل شدن نمک‌های نیترات منیزیم (۰/۸، ۰/۷۵ مولار) و نیترات آلومینیوم (۰/۴، ۰/۲۵ مولار) در pH ثابت ۰/۵± ۹ و اتمسفر نیتروژن انجام شد. سپس رسوبات سانتریفوژ شده و چندین بار توسط آب مقطر شستشو داده شدند و در نهایت در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

برای تهیه LDH با آنیون بین‌لایه‌ای فسفات (LDH-P)، ۰/۱۶ گرم LDH نیتراته در ۴۰ میلی‌لیتر محلول دارای $KH_2PO_4.2H_2O$ ۰/۰۵ مولار (pH=۷/۲)، به‌دلیل وجود غلظت برابر $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} قرار گرفت تا فرآیند تبادل آنیونی صورت گیرد. مراحل سانترفیوژ، شستشو و خشک کردن مشابه با آماده‌سازی LDH نیتراته بود. پس از سنتز LDH-P1 و LDH-P2 مقدار عناصر تشکیل‌دهنده آن (منیزیم و آلومینیوم) پس از انحلال ۵۰ میلی‌گرم از آن در محلول تیزاب سلطانی ($3HCl:1HNO_3$)، توسط دستگاه جذب اتمی (SavantAA, GBC) اندازه‌گیری شد. همچنین مقدار کل فسفر موجود در LDH-P پس از هضم شدن در تیزاب سلطانی توسط روش زرد وانادات (Estefan *et al.*, 2013) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری گردید (Chuang *et al.*, 2008). در LDH-Pهای سنتزشده از طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FT-IR) برای شناسایی نوع پیوند، پرتونگار پراش اشعه ایکس (XRD) برای بررسی ساختار بلوری ساختار، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نشان دادن ساختار نمونه و طیف‌سنجی جذب اشعه ماوراء بنفش (UV-vis) برای شناسایی ترکیبات و آنالیز طیف تفکیک انرژی (EDX) جهت تشخیص درصد عناصر در نمونه جامد استفاده شد.

پس از حصول اطمینان از سنتز موفقیت آمیز این ترکیبات، به‌منظور بررسی سرعت رهاسازی فسفر، LDH-P1 و LDH-P2 در دو pH اولیه ۶ و ۸ مورد استفاده قرار گرفت. به این صورت که ابتدا ۰/۰۱۲ گرم از هر دو نمونه در ۱۲۰ میلی‌لیتر محلول زمینه KNO_3 (با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار) در یک ارلن قرار داده شد. ارلن‌ها به‌مدت ۵ تا ۱۱۷۵ دقیقه توسط شیکر انکوباتور با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. سپس سوسپانسیون‌ها با سرعت ۳۰۰۰ ×g به‌مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند و غلظت فسفر به روشی که قبلاً توضیح داده شد تعیین شد. تمام آزمایش‌ها با سه تکرار انجام شد. معادلات مرتبه اول، مرتبه

1- Slow release
2- Layered double hydroxides
3- Hydrotalcite
4- Co-precipitation

دوم و پخشیدگی پارابولیکی برای برازش دادهای سینتیکی استفاده شد، که شکل ریاضی آنها در جدول ۱ نمایش داده شده است. برای پردازش داده‌ها و رسم نمودارها از نرم‌افزار Originpro 2020 استفاده شد.

به‌منظور بررسی اثر pH بر رهاسازی فسفر از LDH-P، از تکنیک آزمایش پیمانه‌ای[1] استفاده شد. به‌طور خلاصه، ۰/۰۱ گرم از هر نمونه LDH در لوله‌های سانتریفیوژ حاوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول زمینه KNO_3 با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار (نسبت جاذب به محلول ۱ گرم بر لیتر) قرار داده شد. pH اولیه سوسپانسیون‌ها با استفاده از مقادیر معینی اسید و باز تنظیم شد. این بخش از آزمایش در دو pH اولیه ۶ و ۸ انجام شد. سوسپانسیون‌ها در دمای ثابت ۰/۵±۲۵ درجه سلسیوس و با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه با استفاده از شیکر انکوباتور به‌مدت ۲۰ ساعت (زمان تعادل بر اساس آزمایش سنتیک) تکان داده شدند. سپس سوسپانسیون‌ها با سرعت ۳۰۰۰ ×g به‌مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. غلظت فسفر در محلول‌های زلال رویی به روش زرد وانادات در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (Estefan *et al.*, 2013).

نتایج و بحث

الگوی پراش نگار پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های LDH نشان دهنده پیک‌های قوی در دوتاهای پایین (مربوط به صفحات ۰۰۳ و۰۰۶) و پیک‌های ضعیف و پهن در دوتاهای بالا می‌باشد (شکل ۱). که این پراش‌ها نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز LDH می‌باشد. همچنین با در نظر گرفتن ضخامت ثابت برای لایه‌ها، تأثیر قرارگیری فسفات در فضای بین لایه‌ای را می‌توان با مقایسه فاصله پایه‌ای ارزیابی کرد. فاصله پایه که توسط قانون براگ ($n\lambda = 2d \sin \theta$) محاسبه شده است، برای LDH-N1 و LDH-N2 به‌ترتیب برابر با ۷/۹۴ و ۸ آنگستروم بود. این فاصله به نتایج حاتمی و همکاران (Hatami *et al.*, 2018) و اوررت و همکاران (Everaert *et al.*, 2022) بسیار نزدیک بود. پس از جایگزینی فسفات در ساختار بین لایه‌ای، این فاصله به ۸/۲۰ و ۸/۱۶ آنگستروم افزایش و موقعیت صفحه ۰۰۳ به دوتای پایین تر تغییر مکان نمود.

طیف مادون قرمز فوریه مربوط به LDHs مورد مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است. در LDH سنتز شده حضور باند جذبی در محدوده $3470\ cm^{-1}$ و $1655\ cm^{-1}$ بیانگر ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل ساختمانی و مولکول‌های آب بین لایه‌ای می‌باشد (Cheng *et al.*, 2010; Hosni & Srasra, 2010). همچنین بررسی طیف مادون قرمز فوریه نشان از وجود باند جذبی در $1051\ cm^{-1}$ و $1064 cm^{-1}$ به‌ترتیب در LDH-P1 و LDH-P2 بود. حضور این باندها در طیف، مربوط به ارتعاشات کششی آنیون فسفات در فضای بین لایه‌ای می‌باشد. شفیق و همکاران (Shafigh *et al.*, 2019) پیک مربوط به عدد موج $1044\ cm^{-1}$ را به ارتعاشات کششی P-O مرتبط دانستند. همچنین وجود باند و ارتعاش در $1021\ cm^{-1}$ که مربوط به وجود فسفر در ساختار LDH می‌باشد، توسط روی و همکاران (Roy *et al.*, 2023) نیز گزارش شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM و پراش نگار پرتو ایکس (EDS) مربوط به LDH-Pها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر، تمام ترکیبات ساخته شده دارای ذرات به خوبی متبلور و صفحه‌مانند بشقابی شکل بودند. این شکل از مورفولوژی برای LDH توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Roy *et al.*, 2023). نتایج حاصل از آنالیز طیف تفکیک انرژی (EDS)، شامل پیک‌های مربوط به حضور فسفر در هر دو ساختار LDH-P1 و LDH-P2 می‌باشد که این بیانگر سنتز موفقیت‌آمیز هر دو نوع LDH-P می‌باشد.

سرعت رهاسازی تجمعی فسفر از LDHهای مورد مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که مقدار رهاسازی فسفر با افزایش زمان تسریع می‌شود. رهاسازی فسفر از LDH در مرحله اول از ۰ تا ۴۰۰ دقیقه، دارای سرعت بیشتر و در طی ۱۱۷۵–۴۰۰ دقیقه با سرعت کمتری ادامه یافت. در زمان ۱۰۰۰ دقیقه، رهاسازی فسفر از دو ساختار به حالت تعادل رسید که این زمان برای آزمایش مرحله بعدی (غلظت فسفر در pH مختلف) به‌عنوان زمان شیک در نظر گرفته شد. چنین الگویی در مورد رهاسازی روی از جاذب‌های طبیعی و خاک‌ها نیز دیده شده است (Khaokaew *et al.*, 2012). این موضوع ممکن است نشان‌دهنده تفاوت در انرژی مکان‌های رهاسازی فسفر باشد. سنگخوم و همکاران (Songkhum *et al.*, 2018) نیز وجود دو مرحله رهاسازی سریع و کند را پس از قرارگیری Zn-Al-LDH در محلول آبی گزارش کردند. معمولاً رهاسازی با سرعت بالاتر در مرحله اول (شکل ۴) ممکن است به علت رهاسازی بیشتر فسفر از سطوح خارجی و مکان‌های لبه ای با انرژی جذب کم باشد. در مرحله بعد، با توجه به بالاتر رفتن انرژی فسفر در این لایه‌ها و از طرفی بیشتر شدن فاصله فسفر از لبه کانی، فاصله پخشیدگی بیشتر و سرعت رهاسازی فسفر کاهش می‌یابد. عواملی که بر رهاسازی عناصر از کانی‌ها در طی مراحل مؤثر می‌باشد، شامل: یکسان نبودن مکان‌های رهاسازی از نظر انرژی، تغییرات در بار سطحی در اثر رهاسازی، تغییر در شرایط محلول از نظر pH و قدرت یونی هستند (Elkhatib *et al.*, 1988).

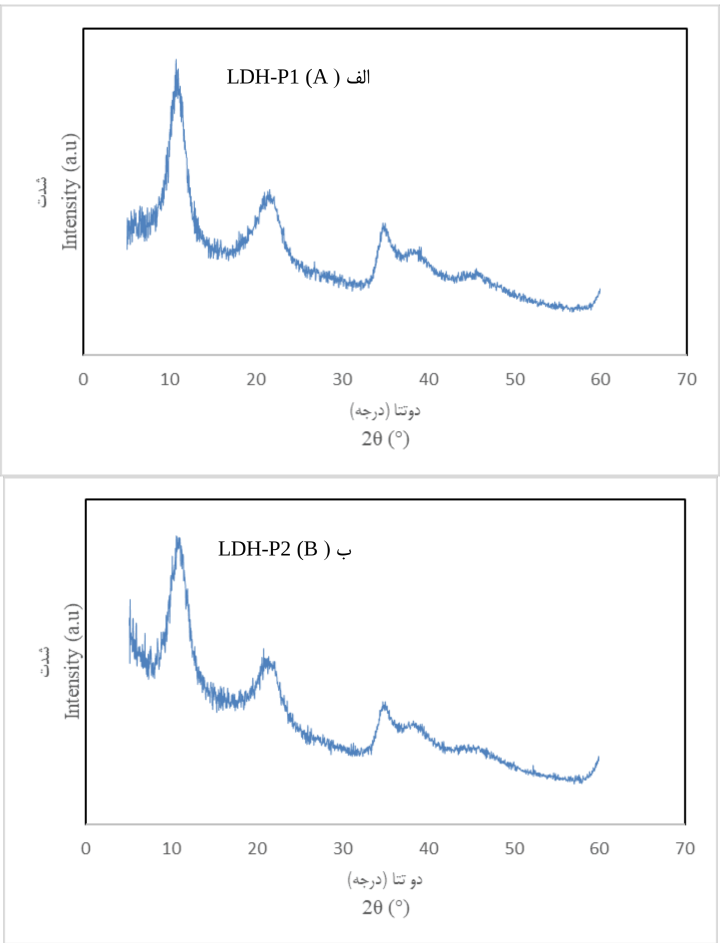
1- Batch experiment

جدول ۱- مدل‌های سینتیکی

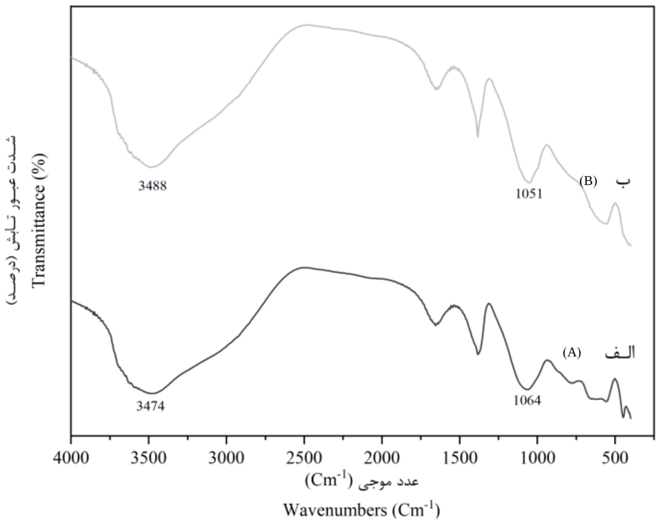
Table 1- Kinetics models

مدل‌های سینتیکی **Kinetics models**	معادله **Equation**	پارامترها **Parameters**
شبه مرتبه اول Pseudo-first-order	$q_t = q_e(1 - e^{-k1t})$	زمان تعادل (دقیقه) =t t= Equilibrium time (min) مقدار فسفر رهاشده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل =q_e q_e= the amount of released P (mg g^{-1}) at equilibrium time ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه اول =K_1 K1= rate constant pf pseudo-first order kinetic equation
شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	زمان تعادل (دقیقه) =t t= Equilibrium time (min) مقدار فسفر رهاشده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان =q_t q_t= the amount of released phosphorus (mg g^{-1}) at time مقدار فسفر رهاشده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل =q_e q_e= the amount of released phosphorus (mg g^{-1}) at equilibrium time ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم (گرم بر میلی‌گرم در دقیقه) =k_2 k_2= rate constant of pseudo-second order kinetic equation (g mg^{-1} min^{-1}) مقدار رهاسازی اولیه (میلی‌گرم بر گرم در دقیقه) =h $h=(k_2 q_e^2)$ h= the initial release rate value (mg g^{-1} min^{-1})
پخشیدگی پارابولیکی Parabolic diffusion	$q_t = Rt^{1/2} + C$	ثابت سرعت معادله سینتیکی پخشیدگی پارابولیکی (میلی‌گرم بر گرم در دقیقه) =R R= the rate constant of the parabolic diffusion kinetic equation (mg g^{-1} min^{-1}) عرض از مبدا معادله پخشیدگی پارابولیکی =C C= Parabolic diffusion equation y-intercept

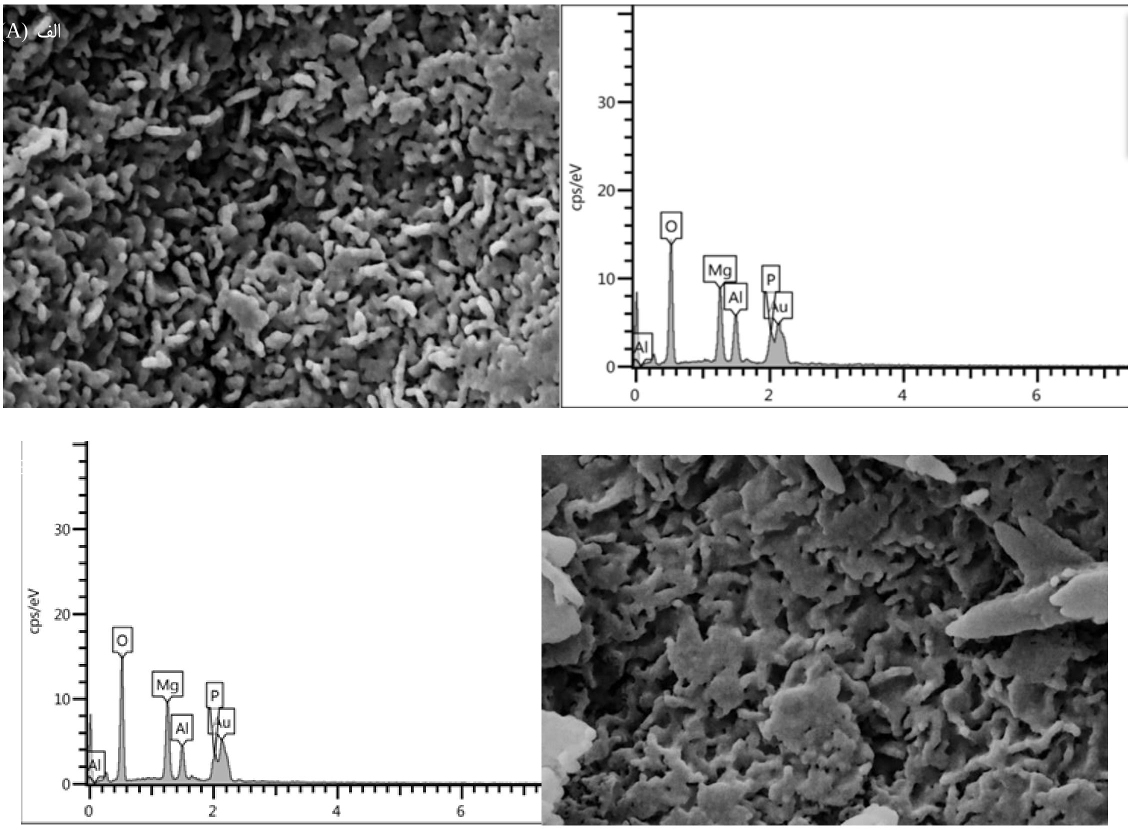
مقایسه تأثیر pH بر سرعت رهاسازی تجمعی فسفر نشان داد که در هر دو سیستم LDH-P1 وLDH-P2 در pH=۸ در هر زمان، مقادیر فسفر بیشتری در مقایسه با pH=۶ آزاد شد (شکل ۴). تأثیر pH بر نرخ حلالیت کانی‌ها معمولاً بر اساس یک مدل واکنش سطحی توصیف می شود. در این مدل نرخ حلالیت متناسب با غلظت گونه‌های سطحی (مکان‌های پروتونه شده، مکان‌های دپروتونه شده موجود در سطح کانی) است که بستری جهت ایجاد کمپلکس‌های فعال می‌باشد (Drever & Stillings, 1997). نوویلو و همکاران (Novillo *et al.*, 2014) گزارش کردند که میزان فسفر رهاشده از هیدروکسید دو گانه لایه‌ای در pH قلیایی به‌دلیل رقابت بین یون‌های فسفات و هیدروکسید، بیشتر از pH خنثی می‌باشد. در پژوهش حاضر برای تجزیه و تحلیل آزمایشات سرعت رهاسازی فسفر، از روش رگرسیون غیرخطی به‌منظور برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های رهاسازی وابسته به زمان فسفر استفاده شد و به‌منظور انتخاب بهترین مدل، از ضرایب R^2 و RMSE استفاده شد. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، معادله شبه مرتبه دوم و پخشیدگی پارابولیکی بهترین برازش (بالاترین R^2 (۰/۹۹–۰/۹۶)) و کمترین RMSE (۳/۲۵ –۱/۸۱) را بر داده‌های رهاسازی فسفر داشتند. جلالی و همکاران (Jalali *et al.*, 2011) برای پیش‌بینی سرعت رهاسازی فسفر در خاک‌های مختلف در استان همدان، معادله پخشیدگی را مناسب دانستند. بیابانکی و حسین پور (Biyabanaki & Hosseinpoor, 2008) نیز گزارش کردند که رهاشدن فسفر با بی‌کربنات سدیم ۰/۵ مولار و pH=۸/۵ از فاز جامد خاک توسط معادله پخشیدگی پارابولیکی قابل توصیف بود. معادله پخشیدگی پارابولیکی، فرضیه رهاسازی فسفر توسط تبادل آنیونی را تقویت می‌کند، زیرا پخشیدگی یک مرحله محدودکننده از فرآیند است (Sparks, 2003). پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم و پارابولیکی هر دو نوع LDH در جدول ۲ نشان داد که مقدار رهاسازی اولیه فسفر (h) در LDH-P2 نسبت به LDH-P1 بیشتر بود که این نشان‌دهنده رهاسازی اولیه بیشتر از LDH-P2 می‌باشد. همچنین مقدار فسفر رهاشده در حالت تعادل (q_e) در LDH-P2 بیشتر از LDH-P1 می‌باشد. برای مثال در pH=۸، q_e از ۴۹/۸۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در حضور LDH-P1 به ۷۰/۵۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در حضور LDH-P2 افزایش یافت. در واقع تفاوت بین توانایی رهاسازی فسفر در دو ساختار، ممکن است به علت نسبت مولی متفاوت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی موجود در ساختار ترکیبات، مقدار فسفر موجود در ساختار، سطح ویژه و همچنین حضور برخی واکنش‌های جانبی در فرآیند رهاسازی فسفر باشد.



شکل ۱- الگوی پراش نگار پرتو ایکس LDH-P الف) LDH-P1 ب) LDH-P2
Figure 1- XRD pattern of LDH- P A) LDH-P1 B) LDH-P2



شکل ۲- طیف اسپکتروفوتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه LDH-P الف) LDH-P1 ب) LDH-P2
Figure 2- FT-IR spectra of LDH-P A) LDH-P1 B) LDH-P2



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) در (الف) LDH-P1، (ب) LDH-P2

Figure 3- SEM images and EDS spectra of (A) LDH-P1, and (B) LDH-P2

بر اساس آنالیز شیمیایی، نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در LDH-P1 و LDH-P2 به‌ترتیب ۲ به ۱ و ۲/۷ به ۱ بود. بر این اساس LDH-P2 می‌تواند به‌دلیل دارا بودن میزان بار مثبت و پایداری کمتر در مقایسه با LDH-P1، رهاسازی فسفر بیشتری داشته باشد. به طور کلی عوامل و واکنش‌های متعددی از جمله پایداری LDH ممکن است در فرآیند رهاسازی یک عنصر نقش داشته باشند. بنابراین به‌دلیل پیچیدگی‌های موجود در این فرآیند، معادلات مختلفی ممکن است تعریف مناسبی از رهاسازی یک عنصر ارائه نمایند (Elkhatib *et al.*, 1988).

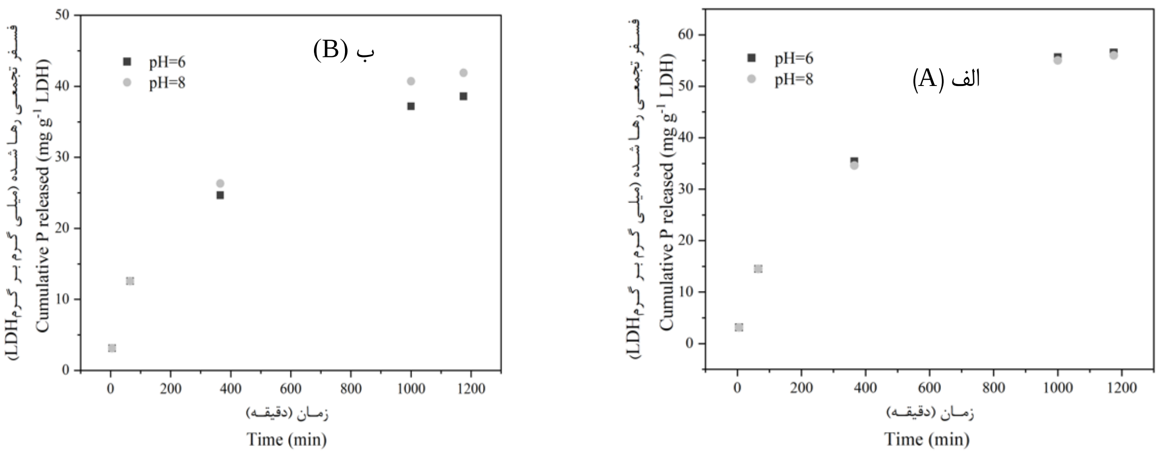
روند رهاسازی فسفر از هر دو نوع LDHs، در pH مختلف (۶، ۸) در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج آزمایش نشان داد که افزایش pH از ۶ به ۸ در حضور محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، منجر به افزایش فسفر رهاشده از هر دو نوع LDH در زمان تعادل (۱۷ ساعت) شد. به‌عنوان مثال با افزایش pH اولیه سوسپانسیون‌ها از ۶ به ۸ مقدار فسفر رهاشده از LDH-P1 از ۳۸/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۴۱/۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. کوزاوا و همکاران (Kuzawa *et al.*, 2006) نشان دادند که رهاسازی فسفر از Mg-Al-LDH (2:1) توسط محلول کلرید سدیم قلیایی بیشتر بود. نتایج این مشاهدات را می‌توان به رقابت بین یون‌های هیدروکسید و فسفات یا پروتون‌زدایی گروه‌های هیدروکسیل در سطح LDH در pH قلیایی نسبت داد (Li *et al.*, 2016; Lalley *et al.*, 2016; Das *et al.*, 2006; Novillo *et al.*, 2014). گوان و همکاران (Guan *et al.*, 2020) نیز نشان دادند که غلظت بالای NaOH (pH بازی) و غلظت پایین فسفات، باعث رهاسازی فسفات با تبادل لیگاند بین گونه‌های فسفات جذب‌شده و گروه‌های هیدروکسید شد.

بین رهاسازی فسفر از LDHها با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی متفاوت، در pH یکسان نیز تفاوت وجود داشت. در همه pH مورد مطالعه، رهاسازی فسفر از LDH-P1 کمتر از LDH-P2 بود. به نحوی‌که در pH ۶ و ۸ مقدار فسفر رهاشده از LDH-P2 به‌ترتیب ۱/۴۶و ۱/۳۳ برابر بیشتر از LDH-P1 بود. به‌عبارتی پایداری LDHها در خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله نسبت فلز دو ظرفیتی (Mg^{+2}) به سه ظرفیتی (Al^{+3}) در ساختار کانی، فلزات ساختاری کانی و pH محیط است. نتایج اوررت و همکاران (Everaert *et al.*, 2016) نشان داد که پایداری LDH با کاهش نسبت فلز دو ظرفیتی به سه ظرفیتی افزایش می‌یابد، زیرا افزایش بار مثبت منجر به پیوند قوی‌تر بین لایه‌های هیدروکسید و آنیون‌های بین لایه‌ای می‌شود.

جدول ۲- مقادیر ضریب تبیین (R^2) و پارامترهای مدل‌های برازش داده شده بر داده‌های رهاسازی P در LDH-P1 و LDH-P2 pH اولیه: ٦ و ٨

Table 2- The kinetics parameters and coefficients of determination (r2), for the models fitted to the P released data in LDH-P1 and P2, initial pH = 6 and 8

نمونه Sample		شبه مرتبه اول Pseudo-first-order				
pH		q_e (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})		R^2	RMSE
6	LDH-P2	57.82	2×10^{-3}		0.98	4
	LDH-P1	38.28	3×10^{-3}		0.94	4.39
8	LDH-P2	57.39	2×10^{-3}		0.97	4.19
	LDH-P1	42.14	3×10^{-3}		0.95	4.22
		شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order				
pH		q_e (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	h (mg g^{-1} min^{-1})	R^2	RMSE
6	LDH-P2	70.98	4.35×10^{-5}	0.21	0.98	2.89
	LDH-P1	44.16	1.02×10^{-4}	0.19	0.96	3.25
8	LDH-P2	70.55	4.28×10^{-5}	0.21	0.98	3.12
	LDH-P1	49.82	7.64×10^{-5}	0.18	0.97	3.20
		پخشیدگی پارابولیکی Parabolic diffusion				
		R (mg g^{-1} min^{-1})	C		R^2	RMSE
6	LDH-P2	1.66	0.86		0.99	2.41
	LDH-P1	1.08	2.51		0.98	2.02
8	LDH-P2	1.64	0.86		0.99	2.12
	LDH-P1	1.19	1.99		0.99	1.81



شکل ٤- سینتیک رهاسازی فسفر از الف) LDH-P1 و ب) LDH-P2 (نسبت بخش جامد به محلول روئی: ۱ گرم بر لیتر، محلول الکترولیت: ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، pH اولیه: ٦ و ٨ دما: ۲±۲۵ °C).

Figure 4- The kinetics of P released A) LDH-P1 and B) LDH-P2 (solid to solution ratio = 1 g L^{-1}M; electrolyte 0.03 M KNO_3; initial pH = 6; 8; temperature = 25 ± 2 °C.

بنابراین میزان رهاسازی آنیون کاهش می‌یابد. اوررت و همکاران (Everaert *et al.*, 2022) نیز نقش نسبت‌های مختلف کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در LDH را در رهاسازی فسفر مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که Mg_2Al LDH و Mg_3Al LDH به ترتیب ۴۲ ٪ و ۵۲ ٪ از فسفر را زمانی‌که با PO_4 بارگذاری شده بود، رها کرده بود.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که رهاسازی فسفر از LDH-P وابسته به زمان، pH و نوع LDH (نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی) است. به‌عنوان مثال، بر اساس نتایج برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های آزمایش پیمانه‌ای، میزان رهاسازی فسفر (در زمان تعادل ۱۷ ساعت) در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، از LDH-P2 (با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی ۳ به ۱) نسبت به LDH-P1 (با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی ۲ به ۱) در دو pH ۶ و ۸ به‌ترتیب ۴۶ و ۳۳ درصد بیشتر بود. بنابراین، به نظر می‌رسد که با توجه به اثر نسبت‌های مختلف کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی بر رهاسازی فسفر، می‌توان در مقدار و چگونگی رهاسازی فسفر تأثیر گذاشت و از این رو احتمالا بتوان از این ترکیبات به‌عنوان کودهای کندرهای فسفر در خاک استفاده کرد. البته برای تأیید نتایج این مطالعه، آزمایشات گلخانه‌ای نیاز می‌باشد.

References

1. Biabanaki, F., & Hosseinpur, A. (2008). Phosphorus release kinetics and the correlation between kinetics models constants and soil properties and plant indices in some Hamadan soils. *Journal of Water and Soil Science*, *11*(42), 491-503. (In Persian)
2. Berber, M.R., Hafez, I.H., Minagawa, K., & Mori, T. (2014). A sustained controlled release formulation of soil nitrogen based on nitrate-layered double hydroxide nanoparticle material. *Journal of Soils and Sediments*, *14*, 60-66. https://doi.org/10.1007/s11368-013-0766-3
3. Chuang, Y.H., Tzou, Y.M., Wang, M.K., Liu, C.H., & Chiang, P.N. (2008). Removal of 2 chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified LDH. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *47*(11), 3813-3819. https://doi.org/10.1021/ie071508e
4. Cheng, X., Huang, X., Wang, X., & Sun, D. (2010). Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, *177*(1-3), 516-523. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.063
5. Drever, J.I., & Stillings, L.L. (1997). The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *120*(1-3), 167-181. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03720-X
6. Das, J., Patra, B.S., Baliarsingh, N., & Parida, K.M. (2006). Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, *32*(3-4), 252-260. https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.005
7. Estefan, G., Sommer, R., & Ryan, J. (2013). Methods of soil, plant, and water analysis. *A Manual for the West Asia and North Africa Region*, *3*(2).
8. Everaert, M., Degryse, F., McLaughlin, M.J., Smolders, S., Andelkovic, I., Baird, R., & Smolders, E. (2022). Enhancing the phosphorus content of layered double hydroxide fertilizers by intercalating polymeric phosphate instead of orthophosphate: A feasibility study. *Journal of Colloid and Interface Science*, *628*, 519-529. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.149
9. Everaert, M., Warrinnier, R., Baken, S., Gustafsson, J.P., De Vos, D., & Smolders, E. (2016). Phosphate-exchanged Mg–Al layered double hydroxides: a new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *4*(8), 4280-4287. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00778
10. Elkhatib, E.A., & Hern, J.L. (1988). Kinetics of phosphorus desorption from appalachian soils1. *Soil Science*, *145*(3), 222-229. https://doi.org/10.1097/00010694-198803000-00010
11. Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., & Taviot-Guého, C. (2006). Layered double hydroxides. *Developments in Clay Science*, *1*, 1021-1095. https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01039-1
12. Guan, T., Kuang, Y., Li, X., Fang, J., Fang, W., & Wu, D. (2020). The recovery of phosphorus from source-separated urine by repeatedly usable magnetic Fe_3O_4@ ZrO_2 nanoparticles under acidic conditions. *Environment International*, *134*, 105322. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105322
13. Hatami, H., Fotovat, A., & Halajnia, A. (2018). Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. *Applied Clay Science*, *152*, 333-341. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.032
14. Hosni, K., & Srasra, E. (2010). Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. *Colloid Journal*, *72*, 423-431. https://doi.org/10.1134/S1061933X10030178
15. Jalali, M., & Ahmadi Mohammad Zinli, N. (2011). Kinetics of phosphorus release from calcareous soils under different land use in Iran. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *174*(1), 38-46. https://doi.org/10.1002/jpln.200900108
16. Jalali, M., Buss, W., Parviznia, F., & Jalali, M. (2023). The status of phosphorus levels in Iranian agricultural soils—a systematic review and meta-analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, *195*(7), 842. https://doi.org/10.1007/s10661-023-11412-5
17. Kuzawa, K., Jung, Y.J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., & Lee, T.G. (2006). Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere*, *62*(1), 45-52. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.

2005.04.015

18. Khaokaew, S., Landrot, G., Chaney, R.L., Pandya, K., & Sparks, D.L. (2012). Speciation and release kinetics of zinc in contaminated paddy soils. *Environmental Science and Technology*, *46*, 3957–3963. https://doi.org/10.1021/es204007t
19. Liang, X., Hou, W., Xu, Y., Sun, G., Wang, L., Sun, Y., & Qin, X. (2010). Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *366*(1-3), 50-57. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.05.012
20. Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Awasthi, M.K., Ali, A., Zhang, Z., & Mahar, A. (2016). Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of the Total Environment*, *559*, 121-129. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.151
21. Lalley, J., Han, C., Li, X., Dionysiou, D.D., & Nadagouda, M.N. (2016). Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests. *Chemical Engineering Journal*, *284*, 1386-1396. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.114
22. Malakouti, M.J., & Gheibi, M.N. (2000). Determining the critical limit for nutrients effective upon the soil, plants and fruits. *Education and Human Resources Equipment Deputy, Karaj, Iran*. (In Persian)
23. Mikanova, O., & Novakova, J. (2002). Evaluation of the P-solubilizing activity of soil microorganisms and its sensitivity to soluble phosphate. *Rostlinna Vyroba*, *48*(9), 397-400. https://doi.org/10.17221/4386-PSE
24. Novillo, C., Guaya, D., Avendaño, A.A.P., Armijos, C., Cortina, J.L., & Cota, I. (2014). Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*, *138*, 72-79. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.010
25. Roy, A.S., de Beer, M., Pillai, S.K., & Ray, S.S. (2023). Application of layered double hydroxides as a slow-release phosphate source: A comparison of hydroponic and soil systems. *ACS Omega*, *8*(17), 15017-15030. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07862
26. Shafigh, M., Hamidpour, M., & Furrer, G. (2019). Zinc release from Zn-Mg-Fe (III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids. *Applied Clay Science*, *170*, 135-142. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.016
27. Songkhum, P., Wuttikhun, T., Chanlek, N., Khemthong, P., & Laohhasurayotin, K. (2018). Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient hosts for agricultural application. *Applied Clay Science*, *152*, 311–322. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.028
28. Sharma, S., Kumar, V., & Tripathi, R.B. (2011). Isolation of phosphate solubilizing microorganism (PSMs) from soil. *Journal of Microbiology and Biotechnology Research*, *1*(2), 90-95.
29. Schipper, L.A., Sparling, G.P., Fisk, L.M., Dodd, M.B., Power, I.L., & Littler, R.A. (2011). Rates of accumulation of cadmium and uranium in a New Zealand hill farm soil as a result of long-term use of phosphate fertilizer. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, *144*(1), 95-101. https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.002
30. Smit, A.L., Bindraban, P.S., Schröder, J.J., Conijn, J.G., & Van der Meer, H.G. (2009). *Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments: report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministery of Agriculture, Nature and Food Quality, The Netherlands, and in collaboration with the Nutrient Flow Task Group (NFTG), supported by DPRN (Development Policy review Network)* (No. 282). Plant Research International.
31. Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry*, Elsevier Science, USA.